

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-077950

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl. C08L 33/02
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 33/04
C08L 33/04

(21)Application number : 07-234508

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1995

(72)Inventor : IKEGAMI YUKIHIRO
KASAI TOSHIHIRO

(54) ACRYLIC SOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic sol which does not generate HCl gas when incinerated and is excellent in film-forming properties and storage stability by using specified acrylic polymer particles, a plasticizer and a filler as the constituents. SOLUTION: This sol contains acrylic polymer particles which consist of at least one methacrylate (A) selected from among, e.g. methyl-, ethyl-, n-butyl-, i-butyl-, sec-butyl-, tert-butyl- and cyclohexyl methacrylates and a mixture (B) of at least two copolymerizable monomers selected from among at least one methacrylate selected from methyl-, ethyl- and 2-ethylhexyl methacrylates, at least one hydroxylated methacrylate selected from among hydroxyethyl- and hydroxypropyl methacrylates, and at least one unsaturated carboxylic acid selected from among, e.g. (meth)acrylic and itaconic acids, and of which the primary particle has a gradient structure wherein the ratio of component A to component B decreases at specified rates in multiple steps from the center towards the outermost part, a plasticizer and a filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In an acrylic sol containing an acrylic polymer particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III) This particle (I) as a (a) component Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, At least one sort of methacrylate chosen from 2-ethylhexyl methacrylate (a-1), (b) At least one-sort methacrylate chosen from methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate as a component (b-1), Hydroxyethyl methacrylate, at least one sort of hydroxyl content methacrylate chosen from hydroxypropyl methacrylate (b-2), And it consists of at least two or more sorts of copolymerization nature monomer mixture chosen from at least one sort of unsaturated carboxylic acid (b-3) chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid at least. And primary particle structure of this particle (I) turns to the outermost part from a core of this particle (I). an acrylic sol percentage of all monomer components of this particle (I) excels [sol] in film formation nature and storage stability in which the (a) component has a multistage story or gradient mold structure which decreases continuously at a rate of (a) component / (b) component = 70 / 30 - 30/70 (weight ratio).

[Claim 2] In an acrylic polymer particle (I) the (a) component Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, 65 - 95 % of the weight (a-1) of at least one sort of methacrylate chosen from 2-ethylhexyl methacrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, i-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, 0 - 30 % of the weight (a-2) at least of and a kind of acrylate chosen from 2-ethylhexyl acrylate, And an acrylic sol according to claim 1 characterized by consisting of 0 - 5 % of the weight (a-3) of a kind of unsaturated carboxylic acid chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid at least.

[Claim 3] In an acrylic polymer particle (I) the (b) component Methyl methacrylate, 50 - 75 % of the weight (b-1) of at least one sort of methacrylate chosen from ethyl methacrylate and 2-ethylhexyl methacrylate, Hydroxyethyl methacrylate, 10 - 45 % of the weight (b-2) of at least one sort of hydroxyl content methacrylate chosen from hydroxypropyl methacrylate, And an acrylic sol according to claim 1 characterized by being the mixture which consists of 5 - 15 % of the weight (b-3) of a kind of unsaturated carboxylic acid chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid at least.

[Claim 4] An acrylic sol according to claim 1 characterized by a plasticizer (II) being a phosphoric ester system compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the acrylic plastisol which consists of an acrylic polymer particle, a plasticizer, and a bulking agent, and the acrylic organosol which added the organic solvent to this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Current and the plastisol used widely industrially use as a principal component the vinyl chloride sol which a plasticizer is made to distribute polyvinyl chloride powder and a bulking agent, and is obtained, and what contains a pigment, a thermostabilizer, a foaming agent, a diluent, etc. by the use is still more common. This plastisol is used in various fields, such as an automobile, a carpet, wallpaper, a floor, and a coating.

[0003] On the other hand, it has the serious trouble it not only becomes destruction of an ozone layer, and the cause of acid rain, but that the vinyl chloride sol related product made to generate hydrogen chloride gas at the time of incineration damages an incinerator remarkably, and generates harmful matter called dioxin further from the point of an environmental problem, and waited for the appearance of the plastisol replaced with a vinyl chloride sol in the various goods fields.

[0004] The acrylic sol constituent is proposed by JP,55-16177,B to this demand as a plastisol which does not generate hydrogen chloride gas at the time of incineration. When a general-purpose plasticizer like dioctyl phthalate is used using the acrylic polymer particle of a homogeneity presentation system, this has the high solubility to said particle, and since a viscosity rise of an acrylic sol breaks out in several minutes after mixing and it becomes impossible [coating], it cannot be used practically. Moreover, although what carried out copolymerization of the soluble low monomer component to acrylic polymer is proposed in order to improve the coating stability and storage stability of an acrylic sol, this has the trouble of being easy to carry out bleed out of the plasticizer to the paint film surface after hardening. Thus, although hydrogen chloride gas is not generated at the time of incineration, the present condition is that it cannot be satisfied with the conventional acrylic sol of practicality ability, such as storage stability of not thickening at the time of the storage for a coating property and several days.

[0005] Moreover, in JP,6-25365,A, the plastisol characterized by making into a shell layer the copolymerization polymer of a plasticizer, the methyl methacrylate which has a plasticizer and non-compatibility for the styrene polymer which has good compatibility in a core layer and unsaturated carboxylic acid, and unsaturated alcohol is indicated. However, when the core layer and the shell layer have the double layer structure which consisted of two kinds of monomeric units from which compatibility with a plasticizer differs in this way, since compatibility with a plasticizer essentially runs short and the compatibility of the polymer of a core shell structure also runs short, within this polymer, the hardening paint film formed on high temperature and the gelation conditions of short-time heating tends to cause a layer separation phenomenon, and becomes weak. In making a cellular cel form with a foaming agent especially at the time of membrane formation, the defect of a gelation film becomes remarkable and becomes the paint film for which flexibility was extremely insufficient compared with a vinyl chloride sol product. Furthermore, although it is needed for the alternative plastisol for solving such a technical problem that calorific value equivalent to the vinyl chloride polymer which is originally fire retardancy is small, the present condition is that the polymer which has equivalent fire retardancy is not obtained.

[0006] Then, although the method of blending an aluminum hydroxide and the flame retarder of an antimony system is used as a combination presentation of a plastisol in the field of the invention which attaches importance to fire retardancy, still sufficient engine performance has not been obtained. Moreover, although the attempt which transposes plasticizers currently used widely by the vinyl chloride sol, such as cheap dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate, to the fire-resistant plasticizer of a phosphoric ester system is carried out, the good plastisol of a coating property, storage stability, and flexibility is not obtained in this case.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the plastisol which can use the fire-resistant plasticizer of a phosphoric ester system, its distributed stability over this plasticizer is good at the time of a room temperature, without generating hydrogen chloride gas at the time of incineration, and there is little viscosity change, it is easily dissolved and gelled at the time of an elevated temperature, and aims at offering the plastisol characterized by the ability of flexibility to form a good film, without the bleed out of a plasticizer arising.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining the above-mentioned technical problem wholeheartedly, when an acrylic polymer particle consisted of at least two or more sorts of monomer mixture and a weight ratio of two or more sorts of said monomer mixture considered as a multistage story or gradient mold structure of changing continuously, towards the outermost part in the primary particle structure from this particle core, this invention persons found out that the above-mentioned technical problem was solvable, and resulted in this invention.

[0009] Namely, a summary of this invention is set to an acrylic sol containing an acrylic polymer particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III). This particle (I) as a (a) component Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, N-butyl methacrylate, i-butyl

methacrylate, sec-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, At least one sort of methacrylate chosen from 2-ethylhexyl methacrylate (a-1), (b) At least one-sort methacrylate chosen from methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate as a component (b-1), Hydroxyethyl methacrylate, at least one sort of hydroxyl content methacrylate chosen from hydroxypropyl methacrylate (b-2), And it consists of at least two or more sorts of copolymerization nature monomer mixture chosen from at least one sort of unsaturated carboxylic acid (b-3) chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid at least. And primary particle structure of this particle (I) turns to the outermost part from a core of this particle (I). percentage of all monomer components of this particle (I) is for the (a) component to have a multistage story or gradient mold structure which decreases continuously at a rate of (a) component / (b) component = 70 / 30 - 30/70 (weight ratio).

[0010] Hereafter, an acrylic sol of this invention is explained to details. An acrylic sol of this invention contains an acrylic polymer particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III), and is excellent in compatibility with a plasticizer, film formation nature, and storage stability.

[0011] A [(a) Component] (a) component has a plasticizer and good compatibility, and a plasticizer diffuses it with heating of 150 degrees C or more, and it forms a gelation film easily, and is a component for fully holding after film-izing, so that a plasticizer may not be generated by bleed out. [with high percentage in a core of this acrylic polymer particle (I)]

[0012] (a) A component a component indicates compatibility with a plasticizer to be contains at least one sort of methacrylate specifically chosen from methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate in 65 - 95% of the weight of the range as a monomer group (a-1). These may use together and use one sort or two sorts or more, and especially methyl methacrylate is desirable. If in the case of an acrylic polymer particle (I) with few this monomer group (a-1) than 65 % of the weight an acrylic sol which comes to contain it is formed even if that particulate structure is a multistage story or the case where it changes continuously, bleed out of a plasticizer generates and is not desirable after membrane formation. Moreover, in the case of an acrylic polymer particle (I) to which a monomer group (a-1) exceeds 95 % of the weight, the storage stability of an acrylic sol which comes to contain this becomes poor and is not desirable.

[0013] (a) As a component, in order to give the flexibility of a hardening film other than a monomer group (a-1), a monomer group (a-2) which becomes by specific acrylate may be mixed and used. Moreover, in order to adjust balance of compatibility with a plasticizer, and storage stability, a monomer group (a-3) may be mixed. A monomer group (a-2) is a component which gives the flexibility of a hardening film, are at least one sort of acrylate specifically chosen from methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, i-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and can be contained in 0 - 30% of the weight of the range in the (a) component. Here, it becomes [blocking resistance] poor and is not desirable if a monomer group (a-2) is used exceeding 30 % of the weight.

[0014] A monomer group (a-3) is the component which can be used in order that compatibility may be low and compatibility with a plasticizer may adjust balance with a good monomer group (a-1) to a phosphoric ester system plasticizer, are at least one sort of unsaturated carboxylic acid chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid, and, specifically, can be contained in 0 - 5% of the weight of the range in the (a) component.

[0015] The high (b) component of percentage in the outermost part of [(b) Component] acrylic polymer particle (I) is a component which shows a plasticizer and non-compatibility, and is a component which does not dissolve in a plasticizer at a room temperature, but is characterized by storage stability in a sol condition being good. In order to raise the storage stability of this sol condition, it becomes so good that there are many (b) components with low plasticizer and compatibility, but it is necessary to copolymerize many percentage of the (b) component with high compatibility with a plasticizer continuously or gradually as it goes to an acrylic polymer particle (I) core, in order that a plasticizer may carry out bleed out, if will mix with a plasticizer and will prepare an acrylic sol, if many [too], and it applies and heats and membranes are formed. (b) A component specifically becomes by three sorts of monomer groups of - (b-3) shown below (b-1).

[0016] A monomer group (b-1) is a component which gives membrane formation nature and flexibility, and can contain at least one sort of methacrylate specifically chosen from methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate in 50 - 75% of the weight of the range. In the case of an acrylic sol in which a monomer group (b-1) contains acrylic polymer particles (I) fewer than 50 % of the weight, membrane formation nature at the time of heating becomes poor, and it is uniform, and since it not only cannot form a film, with smooth nature, but compatibility with the (a) component runs short, the compatibility of the (a) component and the (b) component falls and the flexibility of a paint film serves as a defect. Moreover, in the case of an acrylic polymer particle (I) to which a monomer group (b-1) exceeds 75 % of the weight, the storage stability of an acrylic sol which becomes easy to dissolve in a plasticizer and is obtained serves as a defect.

[0017] A monomer group (b-2) is a component which shows a plasticizer and non-compatibility, and can contain a kind of hydroxyl [at least] content methacrylate specifically chosen from hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate in 10 - 45% of the weight of the range. In the case of an acrylic sol containing an acrylic polymer particle (I) with few contents of a monomer group (b-2) than 10 % of the weight, in order that dissolution of polymer may occur at a room temperature, in storage stability in a sol condition becoming poor and exceeding 45 % of the weight, since compatibility with a plasticizer of an acrylic polymer particle (I) obtained runs short and a defect of membrane formation nature at the time of heating and Tg fall, the blocking resistance of a hardening film runs short. When fall prevention of Tg and the blocking resistance of a hardening film are especially taken into consideration, it is desirable to use in 20 - 35% of the weight of the range.

[0018] A monomer group (b-3) is also the component which shows a plasticizer and non-compatibility, and can contain one sort of unsaturated carboxylic acid specifically chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid in 5 - 15% of the weight of the range. In the case of an acrylic sol with few contents of a monomer group (b-3) than 5 % of the weight, storage stability is poor, and in the case of more acrylic sols than 15 % of the weight, since Tg becomes high too much, the flexibility of a hardening film runs short. Moreover, when storage stability and the flexibility of a hardening film are taken into consideration, 8 - 12% of the weight of especially a range is desirable.

[0019] Although molecular weight of an acrylic polymer particle (I) which consists of a [acrylic polymer particle (I)] (a) component and a (b) component changes with uses of an acrylic sol of this invention, it is desirable that it is the range of 10,000-2,000,000 in weight average molecular weight. [which is used for an acrylic sol of this invention] An acrylic polymer particle obtained when weight average molecular weight was smaller than 10,000 is in orientation which becomes easy to dissolve in a plasticizer, and it is in orientation it to become difficult to manufacture an acrylic polymer particle by emulsion polymerization when weight average molecular weight is larger than 2,000,000, and since the heating membrane formation nature of an acrylic sol obtained falls, it is not desirable.

[0020] Moreover, primary particle structure of an acrylic polymer particle used by this invention satisfying opposite engine performance of storage stability in a room temperature of an acrylic sol of this invention, and the ease of gelation at the time of heating membrane formation, it is the purpose which raises the compatibility of both components of the (a) component and the (b) component, and is changed from this particle core multistage-wise or continuously toward the outermost part. An acrylic polymer particle specifically makes low gradually concentration of the (a) component with high plasticizer and compatibility as it goes to the outermost part from a core, and it is made to change continuously or in multistage story so that it may become high gradually as concentration of the (b) component with low compatibility with a plasticizer is tended toward reverse from a core at the outermost part.

[0021] [A manufacture method of an acrylic polymer particle (I)]

[0022] Although a manufacture method of an acrylic polymer particle (I) used for this invention is not limited especially if percentage of a configuration unit which the particulate structure becomes from a specific monomer towards a core to the outermost part serves as a multistage story or structure of change continuously, its emulsion-polymerization method is desirable at especially a point that an emulsion containing an acrylic polymer particle (I) is obtained efficiently. An acrylic polymer particle (I) of this invention is obtained by solidifying and drying an emulsion containing an obtained acrylic polymer particle (I) by for example, the spray-drying method, acid, or salting-out.

[0023] In an acrylic polymer particle (I) used for this invention, in order to make the above gradient structures form, it is desirable to perform a polymerization, using the aforementioned (a) component and the aforementioned (b) component, and changing these blending ratio of coal multistage-wise or continuously. What is necessary is to carry out by semi batch or whole-quantity monomer dropping, to combine a dropping method with other phases or the primary structure of an acrylic polymer particle continuously made into the purpose, and just to specifically change a presentation ratio of each dropping monomer, in order to acquire a multistage story or structure of changing continuously of an acrylic polymer particle (I) according to an emulsion polymerization.

[0024] the time of dividing into five steps, using the (a) component and the (b) component as an example of a multistage story polymerization, and a monomer being dropped, and performing a polymerization -- percentage (weight ratio) of the (a) component / (b) component -- 1 -- step: 10 / 0 - 9 / 1 (weight ratio)

two step: -- 7 / [8 / 2 -] 3 third stage: -- 4 / [6 / 4 -] 6 four-step: -- 2 / [3 / 7 -] 8 five-step: -- if it carries out like 1 / 9 - 0 / 10 and half-a-sum rate dropping is performed, percentage can obtain an acrylic polymer particle (I) which has gradient mold primary particle structure of (a) component / (b) component = 56 / 44 - 44 / 56 (% of the weight).

[0025] In order to give good membrane formation nature by such heating, and good plasticizer maintenance, membrane formation nature and bleed out-proof nature become good so that there are many loadings of the (a) component with high plasticizer and compatibility, but when there are too many (a) components, when it mixes with a plasticizer, polymer dissolution will start, gelation will take place to an increment pan in viscosity, and the storage stability of an acrylic sol will become a defect. Therefore, it is necessary to copolymerize many (b) components with low compatibility with a plasticizer continuously or gradually as it goes to the outermost part from a core of an acrylic polymer particle (I).

[0026] It is desirable still more desirable that it is 0.1-100 micrometers in an aggregated particle which a primary particle and/or a primary particle condensed from a point of balance of heating membrane formation nature and storage stability, and particle diameter of this acrylic polymer particle (I) is 3-30 micrometers. When this particle diameter is too large, diffusion of a plasticizer becomes poor at the time of heating membrane formation, and it is in orientation for perfect gelation not to take place. Moreover, when particle diameter is too small, it is in orientation which becomes inadequate [the storage stability of an acrylic sol]. Then, it is desirable to double with a military requirement and to optimize particle diameter.

[0027] A weight ratio of a monomer group (a-1) of these (a) components, a monomer group (a-2), and a monomer group (a-3) is the flexible point of heating membrane formation nature and a hardening film, and it is desirable that it is (a-1)/(a-2)/(a-3) = 65-95/30 / 5 (% of the weight). [0-30] [0-5] It is (a-1)/(a-2)/(a-3) = 70-95/30 / 2 (% of the weight) especially preferably. [4-30] [0-2]

[0028] A weight ratio of a monomer group (b-1) of these (b) components, a monomer group (b-2), and a monomer group (b-3) is the point of the storage stability of an acrylic sol, and it is desirable that it is (b-1)/(b-2)/(b-3) = 50-75/45 / 15 (% of the weight). [10-45] [5-15] It is (b-1)/(b-2)/(b-3) = 55-65/35 / 12 (% of the weight) especially preferably. [20-35] [8-12]

[0029] Although percentage with the optimal (a) component and (b) component changes in an acrylic polymer particle (I) of this invention with selections of a monomer to mix If purposiveness ability, such as compatibility with a plasticizer, the film formation nature of an acrylic sol of this invention, and storage stability, is taken into consideration no matter it may be what particulate structure (a) A multistage story or gradient mold structure which decreases continuously has the desirable (a) component at a rate of a component / (b) component = 70 / 30 - 30 / 70 (weight ratio). If percentage (weight ratio) of this (a) component forms an acrylic sol which comes to contain acrylic polymer particles fewer than 30 % of the weight, bleed out of a plasticizer will occur, and, in the case of an acrylic sol with less percentage (weight ratio) of the (b) component than .30 % of the weight, dissolution of polymer by plasticizer will arise, and a defect of storage stability by a viscosity rise and gelation of an acrylic sol will arise.

[0030] Although especially a plasticizer that is the (II) component of this invention is not limited, in order to usually give fire retardancy equivalent to a vinyl chloride sol, phosphoric ester system plasticizers, such as triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, tree (2-ethylhexyl) phosphate, and 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, should just be used for it.

[0031] As for the amount of plasticizer (II) used used for this invention, it is desirable that it is the 50 - 500 weight section to the acrylic polymer (particle I) 100 weight section. When there is less amount of this plasticizer used to the (I) component 100 weight section than 50 weight sections, viscosity of an acrylic sol may become high and may become impossible [coating], in [than the 500

weight sections] more, a content of a plasticizer increases too much and a hardening paint film made to gel is in orientation in which a plasticizer becomes easy to carry out bleed out.

[0032] A bulking agent (III) used for this invention will not be especially limited, if it is the component which increases the quantity of an acrylic sol and can give concealment nature by coloring. As this example, a calcium carbonate, PARAITA, clay, colloidal silica, mica powder, diatomite, a kaolin, talc, Pentona Ito, glass powder, sand, an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, an antimony trioxide, a titanium dioxide, carbon black, metal soap, a color, a pigment, etc. are mentioned. These can be used as one sort or two sorts or more of mixture. Especially, preferably, it is the purpose which increases the quantity of an acrylic sol, and a calcium carbonate, a titanium dioxide, etc. are mentioned.

[0033] As for an operating rate of a component used for this invention (III), it is desirable that it is the 50 - 500 weight section to the acrylic polymer (particle I) 100 weight section. This amount used is in orientation which various engine performance of an acrylic sol stops being able to discover easily in being fewer than 50 weight sections to the acrylic polymer particle 100 weight section, and in [than the 500 weight sections] more, it is in orientation for viscosity of an acrylic sol to become high too much.

[0034] Mineral turpentine etc. can be added to an acrylic sol of this invention as a diluent other than an above (I) - (III) component, and it can also consider as an organosol. Furthermore, according to the purpose, various kinds of additives, such as an adhesion promoter, a leveling agent, a tack inhibitor, a release agent, a defoaming agent, a foaming agent, a surfactant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a flame retarder, and perfume, can be blended.

[0035] An acrylic sol of this invention can be used as a charge of molding material used by charge of a coating material used with brush painting, a spray coating method, a DIP coating method, a knife coating method, the roll coating method, the curtain flow coating method, an electrostatic coating method, etc., the DIP molding method, the cast molding method, the slash molding method, the low TESHONARU molding method, etc., in order to apply for various uses.

[0036] Although it comes out that a range whose gel formation temperature is 100-260 degrees C, and the processing time form in the range for 30 seconds - 90 minutes, a hardening paint film which is made to gel using an acrylic sol of this invention, and is obtained chooses conditions of this range suitably with the presentation of an acrylic sol, and should just perform them. Moreover, printing, embossing, and foaming processing can also be performed to a hardening paint film obtained depending on a use.

[0037] An acrylic sol of this invention can be applied to a coating, ink, adhesives, a binder, a sealing agent, etc., and can be applied also to casts, such as miscellaneous goods, a toy, industrial components, and an electrical part. Moreover, if it applies, for example to paper, cloth, etc., wallpaper, artificial leather, matting, a medical-application sheet, a tarpaulin, etc. can be obtained, and if it applies to a metal plate, it can consider as an anticorrosion nature metal plate.

[0038]

[Example] Hereafter, this invention is explained to details using an example. However, the section in an example shows the weight section.

[0039] [The evaluation method]

[0040] <the engine performance of an acrylic sol> -- viscosity change: -- the viscosity (25 degrees C)/initial viscosity after neglect (25 degrees C) were measured with E mold viscometer of Tokyo Keiki Co., Ltd. for six days.

O -- <2.0***-- 2.0 - 3.0x-->3.0 storage stability; after preparing the acrylic sol and leaving it for six days at 25 degrees C, it applied to the base material by the knife coating machine, and coating nature was evaluated.

O -- Coating possible ** -- It thickens by partial gelation and coating is difficulty x. -- Gelation advances and coating is violently impossible for thickening. [0041] <the engine performance of a hardening paint film> -- non-bleed out nature: -- after forming a hardening paint film, viewing estimated the bleed out condition of a plasticizer on this paint film surface after 10 degrees C and one-week maintenance.

O Paint film homogeneity with bleed out of bleed-out-less x-- plasticizer of -- plasticizer : viewing estimated the condition of the hardening paint film after burning for 45 seconds at 200 degrees C.

O -- Paint film ** with good and smooth gelation of a sol -- Paint film x in which a part of gelation of a sol is poor, and irregularity is -- After gelation of a sol was poor and formed the paint film flexibility:hardening paint film with much irregularity, it bent 180 degrees and viewing estimated the condition of this paint film.

O -- Crack-less x -- Those with a crack [0042] [Example 1]

The [(a) Preparation of component (a1)] methyl methacrylate 270 section, the n-butyl acrylate 30 section, and the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao Corp. make; many name-of-article emulgen 905) 6.0 section were mixed, and the 306 sections were prepared as a (a) component (a1).

[0043] The [(b) Preparation of component (b1)] methyl methacrylate 210 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 60 section, the methacrylic-acid 30 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Kao Corp. make; trade name : Pelex OTP) 6 section were mixed, and the 306 sections were prepared as a (b) component (b1).

[0044] The pure water 1110 section, the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao [Corp.] make; trade name: emulgen 910) 15.0 section, and the potassium persulfate 0.9 section were supplied to [manufacture [of an acrylic polymer particle] (6 division dropping polymerization)] 5 l. 4 opening flask, and the temperature up was carried out to 70 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring by 130rpm. Next, it was dropped into said flask which carried out the temperature up, having monomer covered [which mixed 5/12 amount of a component (a1) and 1/12 amount of a component (b1) which were prepared beforehand] it for 30 minutes, and held for 30 minutes, and the emulsion polymerization of a first stage eye was performed. Next, by making into a seed particle the particle which carried out the polymerization to the first stage eye, dropping and maintenance were repeated from the 2nd step to the 6th step on the conditions shown in a table 1, the emulsion polymerization was performed, and it held for 1 hour. Furthermore, the temperature up was carried out to 80 degrees C, the emulsion polymerization was ended after 1-hour maintenance, and the opalescence emulsion (35.1% of solid content) was obtained.

[0045]

[A table 1]

	(a 1)	(b 1)	滴下時間	保持時間
第 1 段目	5 / 1 2	1 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 2 段目	3 / 1 2	1 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 3 段目	3 / 1 2	2 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 4 段目	1 / 1 2	2 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 5 段目	——	3 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 6 段目	——	3 / 1 2	3 0 分	3 0 分

[0046] The obtained emulsion was set as the chamber inlet temperature of 120 degrees C, the chamber outlet temperature of 80 degrees C, and atomizer rotational frequency 25000rpm using the spray dryer (trade name: by the Okawara-ized ** machine company L- 8 molds), spray drying was performed and fine-particles-ized, and the acrylic polymer particle with a mean particle diameter of 21 micrometers was obtained. Then, as a result of observing this obtained particle with an electron microscope (JEOL Co., Ltd. make), the primary particle 1 micrometer or less condensed, and the spherical particle around 21 micrometers was formed. Next, the tricresyl phosphate 80 section, the calcium-carbonate (product made from Takehara Chemical industry; trade name : neo light SP) 70 section, and the MINERARUTA ** N 10 section were added to the acrylic polymer particle 100 obtained section, and the acrylic sol was obtained.

[0047] As a result of carrying out physical-properties evaluation of this sol, the viscosity (25 degrees C) after leaving initial viscosity for six days at 5100cps and 25 degrees C was 6600cps, and its storage stability was enough practically. Used the knife coating machine for the tin plate, and applied to 100-micrometer thickness, and heat this sol for 60 seconds, it was made to gel at 200 degrees C, and the uniform hardening paint film was obtained. Even after holding this hardening paint film for one week at 10 degrees C, there was no bleeding of a plasticizer, and the compatibility with a plasticizer was good. Moreover, even if it bent this hardening paint film 180 degrees, there is no generating of a crack and it had sufficient flexibility.

[0048] The acrylic polymer particle was obtained by the same method as an example 1 except carrying out by the presentation ratio shown in examples 2 and 3 and the [examples 1-4 of comparison] table 2.

[0049]

[A table 2]

	アクリル重合体粒子の組成 (wt. %)				重量比 (a)/(b)
	(a) 成分の組成比		(b) 成分の組成比		
実施例 1	a1	MMA/nBA 90/10	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	50/50
実施例 2	a2	MMA/nBA/MMA 85/13/2	b2	MMA/2HEMA/MMA 60/30/10	50/50
実施例 3	a3	MMA/nBA/EA 80/5/15	b3	MMA/HPMA/MMA 70/20/10	40/60
比較例 1	a1	MMA/nBA 90/10	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	20/80
比較例 2	a1	MMA/nBA 90/10	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	75/25
比較例 3	a4	MMA/nBA 50/50	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	40/60
比較例 4	a5	MMA/nBA 80/20	b4	MMA/2HEMA/MMA 85/5/10	40/60
比較例 5	a1	MMA/nBA 90/10	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	50/50
比較例 6	a1	MMA/nBA 90/10	b1	MMA/2HEMA/MMA 70/20/10	50/50

[0050] The cable address in a table is as follows.

MMA : methyl methacrylate EA : Ethyl acrylate nBA : Normal butyl-acrylate 2HEMA:2-hydroxyethyl methacrylate HPMA: Hydroxypropyl methacrylate [0051] Next, the hardening paint film was obtained like the example 1 using an acrylic sol and this except using 2-

ethylhexyl diphenyl phosphate as a plasticizer. These evaluation results are shown in a table 3.

[0052]

[A table 3]

	アクリルゾルの性能		硬化塗膜の性能		
	粘度変化	貯蔵安定性	非フーリ-ト・アクト性	塗膜均一性	可溶性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○～△	○	○	○
比較例 1	○	○	×	△	×
比較例 2	×	×	○	○	○
比較例 3	○	○	×	△	×
比較例 4	×	×	○	○	○
比較例 5	×	×	○	○	○
比較例 6	○	○	×	△	×

[0053] Since the example 1 of a comparison had few total amounts of a component (a1), the bleed out of a plasticizer generated the hardening paint film which what has the good storage stability of an acrylic sol gelled. Since the example 2 of a comparison had few total amounts of a component (b1), the plasticizer-proof nature of an acrylic polymer particle ran short, dissolution of an acrylic polymer particle started at the room temperature, the viscosity of an acrylic sol rose, and storage stability became a defect. Since the example 3 of a comparison had too few amounts of MMA in a component (a1), the compatibility of an acrylic polymer particle and a plasticizer ran short, and the bleed out of a plasticizer generated the gelled hardening paint film. Moreover, in the example 4 of a comparison, since there were too few amounts of 2HEMA(s) in a component (b1), dissolution of an acrylic polymer particle started at the room temperature, the viscosity of an acrylic sol rose, and storage stability became a defect.

[0054] Except the monomer mixture which mixed 1/6 amount of the [example 5 of comparison] component (a1) and 1/6 amount of a component (b1) being equally dropped from the 1st step to the 6th step, respectively, the same means as an example 1 performed the emulsion polymerization, the acrylic polymer particle without gradient mold presentation structure was obtained, and the acrylic sol was prepared. And the hardening paint film was obtained like the example 1 using the obtained acrylic sol and this. This evaluation result is shown in a table 3.

[0055] [Example 6 of a comparison] The pure water 1251 section, the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao Corp. make; trade name : emulgen 910) 8.5 section, and the potassium persulfate 1.0 section were supplied to 5l. 4 opening flask, and the temperature up was carried out to 70 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring by 150rpm. Into this, as a dropping monomer of the 1st step, whole-quantity dropping was carried out over 2 hours, the component (a1) which mixed the methyl methacrylate 270 section, the n-butyl acrylate 30 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Kao Corp. make; trade name : Pelex OTP) 5 section was held for further 1 hour, and the polymerization of the seed particle was carried out. Next, as outermost monomer mixture, whole-quantity dropping was carried out over 2 hours, and the component (b1) which mixed the methyl methacrylate 210 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 60 section, the methacrylic-acid 30 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Kao Corp.; trade name : Pelex OTP) 5 section was held for further 2 hours, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, it held for 1 hour, the seed polymerization was ended, and the emulsion of the polymer particle content which has the two-layer structure of a core shell mold was obtained. Same combination was considered as the example 1 at the acrylic polymer particle which fine-particles-ized the obtained emulsion like the example 1, and obtained it, and the acrylic sol was created.

[0056] It did not become a film with the opaque and completely uniform gelation film of what has storage stability good [the obtained acrylic sol], but layer exfoliation was carried out partially. Moreover, when a gelation film was bent at 180 degrees, the fine crack occurred and flexibility was insufficient.

[Effect of the Invention] Thus, without the acrylic sol of this invention generating hydrogen chloride gas at the time of incineration, by using the fire-resistant plasticizer of a phosphoric ester system, the plastisol and organosol which can give fire retardancy and can be equal to practical use can be obtained, and the industrial meaning is size.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77950

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08L 33/02	LHR	C08L 33/02	LHR
C08K 3/00		C08K 3/00	
5/00		5/00	
C08L 33/04	LHU	C08L 33/04	LHU
	LHV		LHV
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全8頁)			
(21) 出願番号	特願平7-234508	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月12日	(72) 発明者	池上 幸弘 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72) 発明者	笠井 俊宏 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリルゾル

(57) 【要約】

【課題】 焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、可塑剤との相溶性、造膜性及び貯蔵安定性に優れたアクリルゾルを得る。

【解決手段】 可塑剤と相溶性が良好な特定モノマーからなる (a) 成分と、可塑剤との相溶性が低い特定モノマーからなる (b) 成分とを含み、且つ (a) 成分の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、(b) 成分の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部に向けて多段階もしくは連続的に増加するアクリル重合体粒子 (I)、可塑剤 (II) 及び充填剤 (III) を含有するアクリルゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アクリル重合体粒子 (I)、可塑剤 (II) および充填剤 (III) を含有するアクリルゾルにおいて、該粒子 (I) が、(a) 成分としてメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のメタクリレート

(a-1)、(b) 成分としてメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種メタクリレート(b-1)、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のヒドロキシ基含有メタクリレート(b-2)、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸(b-3)から選ばれる少なくとも 2 種以上の共重合性モノマー混合物とから少なくとも構成され、且つ該粒子 (I) の一次粒子構造が、該粒子 (I) の中心部から最外部に向けて、該粒子 (I) の全モノマー成分の構成比率が (a) 成分 / (b) 成分 = 70 / 30 ~ 30 / 70 (重量比) の割合で (a) 成分が多段階もしくは連続的に減少するグラジエント型構造を有する造膜性及び貯蔵安定性に優れたアクリルゾル。

【請求項 2】アクリル重合体粒子 (I) において、

(a) 成分が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のメタクリレート (a-1) 65 ~ 95 重量%、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、および 2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のメタクリレート (a-2) 0 ~ 30 重量%、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸 (a-3) 0 ~ 5 重量%からなることを特徴とする請求項 1 記載のアクリルゾル。

【請求項 3】アクリル重合体粒子 (I) において、

(b) 成分が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のメタクリレート(b-1) 50 ~ 75 重量%、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートから選ばれる少なくとも 1 種のヒドロキシ基含有メタクリレート(b-2) 10 ~ 45 重量%、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和カルボン酸

(b-3) 5 ~ 15 重量%からなる混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のアクリルゾル。

【請求項 4】可塑剤 (II) がリン酸エステル系化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル重合体粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルプラスチゾル、およびこれに有機溶剤を加えたアクリルオルガノゾルに関する。

【0002】

【従来技術】現在、工業的に広く用いられているプラスチゾルは、ポリ塩化ビニルパウダーと充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾルを主成分としたものであり、さらに、用途により顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを含むものが一般的である。このプラスチゾルは、自動車、カーペット、壁紙、床、塗料等の種々の分野で用いられている。

【0003】一方、環境問題の点から、焼却時に塩化水素ガスを発生させる塩ビゾル関連製品は、オゾン層の破壊、酸性雨の原因となるばかりでなく、焼却炉を著しく損傷させ、さらにダイオキシンという有害物質を発生するという深刻な問題点を有しており、各種商品分野で塩ビゾルに替わるプラスチゾルの出現が待たれていた。

【0004】この要求に対し、焼却時に塩化水素ガスを発生しないプラスチゾルとして、特公昭 55-16177 号公報に、アクリルゾル組成物が提案されている。これは均一組成系のアクリルポリマー粒子を用いたものであり、ジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用いた場合、前記粒子への溶解性が高く、混合後数分間でアクリルゾルの粘度上昇が起きて塗工不能となるため、実用上使用することができない。また、アクリルゾルの塗工安定性および貯蔵安定性を向上するために、アクリルポリマーに溶解性の低いモノマー成分を共重合させたものが提案されているが、これは、硬化後の塗膜表面に可塑剤がブリードアウトしやすいという問題点を有している。このように、従来のアクリルゾルでは、焼却時に塩化水素ガスを発生しないものの、塗工特性と数日間の貯蔵時に増粘しないといった貯蔵安定性等の実用性能を満足できないのが現状である。

【0005】また、特開平 6-25365 号公報では、可塑剤と良好な相溶性を有するスチレンポリマーをコア層に、可塑剤と非相溶性を有するメチルメタクリレート、不飽和カルボン酸及び不飽和アルコールの共重合ポリマーをシェル層とすることを特徴としたプラスチゾルが開示されている。しかしながら、このようにコア層とシェル層が、可塑剤との相溶性の異なる 2 種類のモノマー単位から構成された複層構造を有している場合には、高温度、短時間加熱というゲル化条件で形成した硬化塗膜は、本質的に可塑剤との相溶性が不足し、且つコア・

シェル構造のポリマーの相溶性も不足するため、該ポリマー内で層分離現象を起こしやすく、脆くなる。特に、発泡剤により成膜時に気泡セルを形成させる場合には、ゲル化膜の不良は顕著となり、塩ビゾル製品に比べ、極めて可撓性が不足した塗膜となる。さらに、このような課題を解決するための代替えプラスチックには、本来難燃性である塩ビポリマーと同等の発熱量の小さいことが必要とされるが、同等の難燃性を有するポリマーは得られていないのが現状である。

【0006】そこで、難燃性を重要視する利用分野では、プラスチックの配合組成として、水酸化アルミニウムやアンチモン系の難燃剤を配合する方法を利用しているが、未だ十分な性能を得ることは出来ていない。また、塩ビゾルで汎用されている安価なジオクチルフタレートやジイソノニルフタレート等の可塑剤を、リン酸エステル系の難燃性可塑剤に置き換える試みがされているが、この場合、塗工特性、貯蔵安定性、可撓性の良好なプラスチックは得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は焼却時に塩化水素ガスを発生することなく、リン酸エステル系の難燃性可塑剤の使用が可能なプラスチックであり、室温時には該可塑剤に対する分散安定性が良好で、粘度変化が少なく、高温時には容易に溶解・ゲル化し、可塑剤のブリードアウトが生じずに可撓性が良好な膜を成膜できることを特徴とするプラスチックを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、アクリル重合体粒子が少なくとも2種以上のモノマー混合物からなり、かつその一次粒子構造において、前記2種以上のモノマー混合物の重量比率が該粒子中心部から最外部に向けて、多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造とすることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、アクリル重合体粒子(I)、可塑剤(II)および充填剤(III)を含有するアクリルゾルにおいて、該粒子(I)が、(a)成分としてメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のメタクリレート(a-1)、(b)成分としてメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のメタクリレート(b-1)、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のヒドロキシル基含有メタクリレート(b-

2)、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも1種の不飽和カルボン酸(b-3)から選ばれる少なくとも2種以上の共重合性モノマー混合物とから少なくとも構成され、且つ該粒子

(I)の一次粒子構造が、該粒子(I)の中心部から最外部に向けて、該粒子(I)の全モノマー成分の構成比率が(a)成分/(b)成分=70/30~30/70(重量比)の割合で(a)成分が多段階もしくは連続的に減少するグラジエント型構造を有することにある。

【0010】以下、本発明のアクリルゾルについて、詳細に説明する。本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体粒子(I)、可塑剤(II)および充填剤(III)を含有するものであり、可塑剤との相溶性、造膜性、貯蔵安定性に優れる。

【0011】[(a)成分について]このアクリル重合体粒子(I)の中心部での構成比率が高い(a)成分は、可塑剤と相溶性が良好で150℃以上の加熱により可塑剤が拡散し、容易にゲル化膜を形成し、かつ膜化後には可塑剤がブリードアウトが発生しないように十分に保持するための成分である。

【0012】(a)成分は、可塑剤との相溶性を示す成分がモノマー群(a-1)として、具体的にはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のメタクリレートを65~95重量%の範囲で含有する。これらは1種又は2種以上を併用して用いても良く、特にメチルメタクリレートが好ましい。このモノマー群(a-1)が65重量%より少ないアクリル重合体粒子(I)の場合には、その粒子構造が多段階もしくは連続的に変化する場合であっても、それを含有してなるアクリルゾルを成膜すると、成膜後に可塑剤のブリードアウトが発生し好ましくない。また、モノマー群(a-1)が95重量%を越えるアクリル重合体粒子(I)の場合には、これを含有してなるアクリルゾルの貯蔵安定性が不良となり好ましくない。

【0013】(a)成分としては、モノマー群(a-1)の他に、硬化膜の可撓性を付与するために特定アクリレートでなるモノマー群(a-2)を混合して用いてもよい。また可塑剤との相溶性及び貯蔵安定性のバランスを調整するためにモノマー群(a-3)を混合してもよい。モノマー群(a-2)は、硬化膜の可撓性を付与する成分であり、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートから選ばれる少なくとも1種のアクリレートであり、(a)成分中に0~30重量%の範囲で含有することができる。ここ

で、30重量%を越えてモノマー群(a-2)を用いると、耐ブロッキング性が不良となり好ましくない。

【0014】モノマー群(a-3)は、リン酸エステル系可塑剤に対して相溶性が低く、可塑剤との相溶性がよいモノマー群(a-1)とのバランスを調整するために用いることができる成分であり、具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも1種の不飽和カルボン酸であり、(a)成分中に0～5重量%の範囲で含有することができる。

【0015】[(b)成分について]アクリル重合体粒子(I)の最外部での構成比率の高い(b)成分は、可塑剤と非相溶性を示す成分であり、室温では可塑剤に溶解せず、ゾル状態での貯蔵安定性が良好であることを特徴とする成分である。このゾル状態の貯蔵安定性を向上させるためには、可塑剤と相溶性の低い(b)成分が多い程良好となるが、多すぎると可塑剤と混合してアクリルゾルを調製し、塗布・加熱して成膜すると可塑剤がブリードアウトしてしまうため、アクリル重合体粒子

(I)中心部に進むに従い、連続的もしくは段階的に可塑剤との相溶性が高い(b)成分の構成比率を多く共重合していく必要がある。(b)成分は、具体的には以下に示す(b-1)～(b-3)の3種のモノマー群でなる。

【0016】モノマー群(b-1)は、成膜性及び可撓性を付与する成分であり、具体的にはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のメタクリレートを50～75重量%の範囲で含有することができる。モノマー群(b-1)が50重量%より少ないアクリル重合体粒子(I)を含有するアクリルゾルの場合には、加熱時の成膜性が不良となり、均一で平滑性のある膜を形成することができないばかりでなく、(a)成分との親和性が不足するため、(a)成分と(b)成分との相溶性が低下し、塗膜の可撓性が不良となる。また、モノマー群(b-1)が75重量%を越えるアクリル重合体粒子(I)の場合には、可塑剤に溶解しやすくなり、得られるアクリルゾルの貯蔵安定性が不良となる。

【0017】モノマー群(b-2)は、可塑剤と非相溶性を示す成分であり、具体的にはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートから選ばれる少なくとも一種のヒドロキシル基含有メタクリレートを10～45重量%の範囲で含有することができる。モノマー群(b-2)の含有量が10重量%より少ないアクリル重合体粒子(I)を含有するアクリルゾルの場合には、室温でポリマーの溶解が起きるためゾル状態での貯蔵安定性が不良となり、45重量%を越える場合には、得られるアクリル重合体粒子(I)の可塑剤との相溶性が不足するために加熱時の成膜性の不良、及びTgが低下するため硬化膜の耐ブロッキング性が不足する。特に、Tgの低下防止、及び硬化膜の耐ブロッキング性を考慮すると、20～35重量%の範囲で用いることが好

ましい。

【0018】モノマー群(b-3)も可塑剤と非相溶性を示す成分であり、具体的にはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる1種の不飽和カルボン酸を5～15重量%の範囲で含有することができる。モノマー群(b-3)の含有量が5重量%より少ないアクリルゾルの場合には、貯蔵安定性が不良であり、15重量%より多いアクリルゾルの場合には、Tgが高くなりすぎるため硬化膜の可撓性が不足する。また、貯蔵安定性及び硬化膜の可撓性を考慮すると、8～12重量%の範囲が特に好ましい。

【0019】[アクリル重合体粒子(I)について]本発明のアクリルゾルに用いられる(a)成分及び(b)成分からなるアクリル重合体粒子(I)の分子量は、本発明のアクリルゾルの用途により異なるものの、重量平均分子量で10,000～2,000,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さい場合には、得られたアクリル重合体粒子は可塑剤に溶解しやすくなる傾向にあり、重量平均分子量が2,000,000より大きい場合には、乳化重合でアクリル重合体粒子を製造することが難しくなる傾向にあり、また、得られるアクリルゾルの加熱成膜性が低下するため好ましくない。

【0020】また、本発明で用いるアクリル重合体粒子の一次粒子構造は、本発明のアクリルゾルの室温での貯蔵安定性と加熱成膜時のゲル化の容易性という相反する性能を満足しつつ、(a)成分及び(b)成分の両成分の相溶性を向上させる目的で、該粒子中心部から最外部に向かって多段的もしくは連続的に変化させている。具体的には、アクリル重合体粒子は、可塑剤と相溶性の高い(a)成分の濃度を中心部から最外部に向かうに従い徐々に低くし、逆に可塑剤との相溶性が低い(b)成分の濃度を中心部から最外部に向かうに従い徐々に高くなるように、連続的もしくは多段階的に変化させる。

【0021】[アクリル重合体粒子(I)の製造方法]

【0022】本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)の製造方法は、その粒子構造が中心部から最外部に向けて特定のモノマーからなる構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化する構造となるものであれば特に限定されるものではないが、アクリル重合体粒子(I)を含むエマルションが効率よく得られる点では、乳化重合が特に好ましい。得られたアクリル重合体粒子

(I)を含有するエマルションは、例えばスプレードライ法、もしくは酸又は塩析により凝固・乾燥させることによって、本発明のアクリル重合体粒子(I)が得られる。

【0023】本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)においては、前述のようなグラジエント構造を形成させるために、前記(a)成分と、前記(b)成分を用いて、これらの配合割合を多段的または連続的に変化させ

ながら重合を行うことが好ましい。具体的には、アクリル重合体粒子 (I) の多段階もしくは連続的に変化する構造を、乳化重合により得るには、セミバッチもしくはは全量モノマー滴下で行い、滴下方法を他段階もしくはは連続して、目的とするアクリル重合体粒子の一次構造に併せて、各滴下モノマーの組成比を変更すればよい。

【0024】多段階重合の具体例としては、(a) 成分と (b) 成分を用いて5段階に分けてモノマーを滴下して重合を行う際に、(a) 成分 / (b) 成分の構成比率 (重量比) を、

一段目: $10/0 \sim 9/1$ (重量比)

二段目: $8/2 \sim 7/3$

三段目: $6/4 \sim 4/6$

四段目: $3/7 \sim 2/8$

五段目: $1/9 \sim 0/10$

のようにして、五分割滴下を行えば、構成比率が (a) 成分 / (b) 成分 = $56/44 \sim 44/56$ (重量%) のグラジエント型一次粒子構造を有するアクリル重合体粒子 (I) を得ることができる。

【0025】このような加熱による良好な成膜性と、良好な可塑剤保持を付与するためには、可塑剤と相溶性の高い (a) 成分の配合量が多い程、成膜性、耐ブリードアウト性が良好となるが、(a) 成分が多すぎる場合、可塑剤と混合した際にポリマー溶解が始まり、粘度増加さらにはゲル化が起こり、アクリルゾルの貯蔵安定性が不良となってしまう。従って、アクリル重合体粒子

(I) の中心部から最外部に向かうに従い、連続的もしくは段階的に可塑剤との相溶性が低い (b) 成分を多く共重合していく必要がある。

【0026】このアクリル重合体粒子 (I) の粒子径は、加熱成膜性と貯蔵安定性のバランスの点から、一次粒子及び/又は一次粒子が凝集した二次粒子で $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ である。この粒子径が大き過ぎると、加熱成膜時に可塑剤の拡散が不良となり、完全なゲル化が起こらない傾向にある。また、粒子径が小さすぎるとアクリルゾルの貯蔵安定性が不十分となる傾向にある。そこで要求性能に合わせ、粒子径を最適化することが好ましい。

【0027】これら (a) 成分のモノマー群(a-1)、モノマー群(a-2)、及びモノマー群(a-3)の重量比率は、加熱成膜性及び硬化膜の可撓性の点で、(a-1) / (a-2) / (a-3) = $65 \sim 95/0 \sim 30/0 \sim 5$ (重量%) であることが好ましい。特に好ましくは、(a-1) / (a-2) / (a-3) = $70 \sim 95/4 \sim 30/0 \sim 2$ (重量%) である。

【0028】これら (b) 成分のモノマー群(b-1)、モノマー群(b-2)、及びモノマー群(b-3)の重量比率は、アクリルゾルの貯蔵安定性の点で、(b-1) / (b-2) / (b-3) = $50 \sim 75/10 \sim 45/5 \sim 15$ (重量

%) であることが好ましい。特に好ましくは、(b-1) / (b-2) / (b-3) = $55 \sim 65/20 \sim 35/8 \sim 12$ (重量%) である。

【0029】本発明のアクリル重合体粒子 (I) において、(a) 成分と (b) 成分の最適な構成比率は、混合するモノマーの選択により異なるが、いかなる粒子構造であっても、可塑剤との相溶性、本発明のアクリルゾルの造膜性、貯蔵安定性、等の目的性能を考慮すると、

(a) 成分 / (b) 成分 = $70/30 \sim 30/70$ (重量比) の割合で (a) 成分が多段階もしくはは連続的に減少するグラジエント型構造が好ましい。この (a) 成分の構成比率 (重量比) が 30 重量%より少ないアクリル重合体粒子を含有してなるアクリルゾルを成膜すると、可塑剤のブリードアウトが発生し、また、(b) 成分の構成比率 (重量比) が 30 重量%より少ないアクリルゾルの場合には、可塑剤によるポリマーの溶解が生じて、アクリルゾルの粘度上昇やゲル化による貯蔵安定性の不良が生じてしまう。

【0030】本発明の (II) 成分である可塑剤は、特に限定されないが、通常塩ビゾルと同等の難燃性を付与するためには、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリー (2-エチルヘキシル) ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤を用いればよい。

【0031】本発明に用いる可塑剤 (II) の使用量は、アクリル重合体粒子 (I) 100 重量部に対して $50 \sim 500$ 重量部であることが好ましい。この可塑剤の使用量が (I) 成分 100 重量部に対して 50 重量部より少ないと、アクリルゾルの粘度が高くなり塗工不能となる場合があり、 500 重量部より多い場合には、可塑剤の含有量が多くなりすぎて、ゲル化させた硬化塗膜は可塑剤がブリードアウトしやすくなる傾向にある。

【0032】本発明に用いる充填剤 (III) は、アクリルゾルを増量し、着色することにより隠蔽性を付与できる成分であれば、特に限定しない。この具体例としては、炭酸カルシウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、砂、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石けん、染料、顔料等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上の混合物として用いることができる。特に好ましくは、アクリルゾルを増量する目的で、炭酸カルシウム、二酸化チタン等が挙げられる。

【0033】本発明に用いる (III) 成分の使用割合は、アクリル重合体粒子 (I) 100 重量部に対して $50 \sim 500$ 重量部であることが好ましい。この使用量がアクリル重合体粒子 100 重量部に対して 50 重量部より少ない場合には、アクリルゾルの各種性能が発現しにくくなる傾向にあり、 500 重量部より多い場合には、アクリルゾルの粘度が高くなりすぎる傾向にある。

【0034】本発明のアクリルゾルには、前記（I）～（III）成分の他に、希釈剤として例えば、ミネラルターペン等を加えてオルガノゾルとすることもできる。更に目的に応じて、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料等の各種の添加剤を配合することができる。

【0035】本発明のアクリルゾルは各種用途で適用するには、例えば刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、静電コーティング法等で用いられるコーティング材料や、ディップモールドリング法、キャストモールドリング法、スラッシュモールドリング法、ローテーションモールドリング法等で用いられる成型用材料として用いることができる。

【0036】本発明のアクリルゾルを用いてゲル化させて得られる硬化塗膜は、ゲル形成温度が100～260℃の範囲、処理時間が30秒～90分の範囲で形成することができるが、アクリルゾルの組成によりこの範囲の条件を適宜選択して行えばよい。また、用途によっては、得られた硬化塗膜に、印刷、エンボス加工、発泡処理を行うこともできる。

【0037】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に应用でき、雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品にも応用できる。また、例えば紙や布等に適用すれば、壁紙、人工皮革、敷物、医療用シート、防水シート等を得ることができ、金属板に適用すれば防蝕性金属板とすることができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。但し、実施例中の部は重量部を示す。

【0039】〔評価方法〕

【0040】〈アクリルゾルの性能〉

粘度変化：6日間放置後の粘度（25℃）／初期粘度（25℃）を、東京計器（株）のE型粘度計により測定した。

○…＜2.0

△…2.0～3.0

×…＞3.0

貯蔵安定性：アクリルゾルを調製して25℃で6日間放置した後に、基材にナイフコーターで塗布し塗工性を評価した。

○…塗工可能

△…部分ゲル化により増粘し、塗工が困難

×…ゲル化が進行し、増粘が激しく塗工不可能

【0041】〈硬化塗膜の性能〉

非ブリードアウト性：硬化塗膜を形成した後、10℃、1週間保持後の該塗膜表面に可塑剤のブリードアウト状態を目視にて評価した。

○…可塑剤のブリードアウトなし

×…可塑剤のブリードアウトあり

塗膜均一性：200℃で焼き付けを45秒間行った後の硬化塗膜の状態を目視にて評価した。

○…ゾルのゲル化が良好で平滑な塗膜

△…ゾルのゲル化が一部不良で凹凸のある塗膜

×…ゾルのゲル化が不良で凹凸の多い塗膜

可撓性：硬化塗膜を形成した後、180度折り曲げて、該塗膜の状態を目視にて評価した。

○…クラックなし

×…クラックあり

【0042】〔実施例1〕

〔（a）成分（a1）の調製〕メチルメタクリレート270部、n-ブチルアクリレート30部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製；諸品名エマルゲン905）6.0部を混合し、（a）成分として（a1）306部を調製した。

【0043】〔（b）成分（b1）の調製〕メチルメタクリレート210部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60部、メタクリル酸30部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製；商品名：ペレックスOTP）6部を混合し、（b）成分として（b1）306部を調製した。

【0044】〔アクリル重合体粒子の製造（6分割滴下重合）〕5リットルの4つ口フラスコに、純水1110部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製；商品名：エマルゲン910）15.0部、過硫酸カリウム0.9部を投入し、窒素雰囲気中、130rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。次に、予め調製した成分（a1）の5／12量と成分（b1）の1／12量を混合したモノマー混合物を、昇温した前記フラスコ中に30分間かけて滴下し、30分間保持し、第一段目の乳化重合を行った。次に、第一段目に重合した粒子をシード粒子として、表1に示す条件で第2段目～第6段目まで滴下・保持を繰り返して乳化重合を行い、1時間保持した。さらに、80℃に昇温して1時間保持後、乳化重合を終了し、乳白色エマルジョン（固形分35.1%）を得た。

【0045】

【表1】

	(a 1)	(b 1)	滴下時間	保持時間
第 1 段目	5 / 1 2	1 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 2 段目	3 / 1 2	1 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 3 段目	3 / 1 2	2 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 4 段目	1 / 1 2	2 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 5 段目	——	3 / 1 2	3 0 分	3 0 分
第 6 段目	——	3 / 1 2	3 0 分	3 0 分

【0046】得られたエマルションをスプレードライヤー（大川原化工機社製；商品名：L-8型）を用いてチャンバー入口温度120℃、チャンバー出口温度80℃、アトマイザー回転数25000rpmに設定し、噴霧乾燥を行い粉体化し、平均粒径21μmのアクリル重合体粒子を得た。そこで、この得られた粒子を電子顕微鏡（日本電子（株）製）にて観察した結果、1μm以下の一次粒子が凝集し、21μm前後の球状粒子を形成していた。次に、得られたアクリル重合体粒子100部に、トリクレジルホスフェート80部、炭酸カルシウム（竹原化学工業（株）製；商品名：ネオライトSP）70部、ミネラルターペン10部を加えてアクリルゾルを得た。

【0047】このゾルの物性評価をした結果、初期粘度

は5100cps、25℃で6日間放置した後の粘度（25℃）は6600cpsであり、貯蔵安定性は実用上十分なものであった。このゾルをブリキ板にナイフコーターを用いて100μm厚に塗布し、200℃で60秒間加熱してゲル化させ、均一な硬化塗膜を得た。この硬化塗膜は10℃で1週間保持した後も可塑剤のブリードはなく、可塑剤との相溶性は良好であった。また、この硬化塗膜は180度折り曲げてもクラックの発生はなく、十分な可撓性を有していた。

【0048】〔実施例2、3、比較例1～4〕表2に示す組成比で行う以外は実施例1と同じ方法でアクリル重合体粒子を得た。

【0049】

【表2】

	アクリル重合体粒子の組成 (wt. %)				重量比
	(a) 成分の組成比		(b) 成分の組成比		(a) / (b)
実施例 1	a1	MMA/nBA 90 / 10	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	50 / 50
実施例 2	a2	MMA/nBA/MAA 85/ 13/ 2	b2	MMA/2HEMA/MAA 60/ 30 / 10	50 / 50
実施例 3	a3	MMA/nBA/EA 80/ 5/ 15	b3	MMA/ HPMA/MAA 70/ 20 / 10	40 / 60
比較例 1	a1	MMA/nBA 90 / 10	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	20 / 80
比較例 2	a1	MMA/nBA 90 / 10	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	75 / 25
比較例 3	a4	MMA/nBA 50 / 50	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	40 / 60
比較例 4	a5	MMA/nBA 80 / 20	b4	MMA/2HEMA/MAA 85/ 5 / 10	40 / 60
比較例 5	a1	MMA/nBA 90 / 10	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	50 / 50
比較例 6	a1	MMA/nBA 90 / 10	b1	MMA/2HEMA/MAA 70/ 20 / 10	50 / 50

【0050】表中の略号は、以下の通りである。

MMA : メチルメタクリレート

EA : エチルアクリレート

nBA : ノルマルブチルアクリレート

2HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA : ヒドロキシプロピルメタクリレート

【0051】次に、可塑剤として2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートを用いる以外は、実施例1と同様に、アクリルゾル及びこれを用いて硬化塗膜を得

た。これらの評価結果は、表3に示す。

【0052】

【表3】

	アクリルゾルの性能		硬化塗膜の性能		
	粘度変化	貯蔵安定性	非ブリードアウト性	塗膜均一性	可撓性
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○～△	○	○	○
比較例1	○	○	×	△	×
比較例2	×	×	○	○	○
比較例3	○	○	×	△	×
比較例4	×	×	○	○	○
比較例5	×	×	○	○	○
比較例6	○	○	×	△	×

【0053】比較例1は、成分(a1)のトータル量が少ないため、アクリルゾルの貯蔵安定性は良好なものの、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリードアウトが発生した。比較例2は、成分(b1)のトータル量が少ないためアクリル重合体粒子の耐可塑剤性が不足してしまい、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。比較例3は、成分(a1)中のMMAの量が少なすぎるため、アクリル重合体粒子と可塑剤との相溶性が不足し、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリードアウトが発生した。また、比較例4では、成分(b1)中の2HEMAの量が少なすぎたため、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。

【0054】[比較例5]成分(a1)の1/6量と成分(b1)の1/6量を混合したモノマー混合物を、第1段目から第6段目までそれぞれ均等に滴下する以外は、実施例1と同様な手段で乳化重合を行い、グラジェント型組成構造を持たないアクリル重合体粒子を得て、アクリルゾルを調製した。そして、実施例1と同様にし

【0055】[比較例6]5リットルの4つ口フラスコに、純水1251部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製;商品名:エマルゲン910)8.5部、過硫酸カリウム1.0部を投入し、窒素雰囲気中、150rpmで撹拌しながら70℃に昇温し

た。この中に、第1段目の滴下モノマーとして、メチルメタクリレート270部、n-ブチルアクリレート30部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製;商品名:ペレックスOTP)5部を混合した成分

(a1)を2時間かけて全量滴下し、さらに1時間保持して、シード粒子を重合した。次に最外部のモノマー混合物として、メチルメタクリレート210部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60部、メタクリル酸30部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王

(株);商品名:ペレックスOTP)5部を混合した成分(b1)を2時間かけて全量滴下し、さらに2時間保持し、80℃に昇温し1時間保持してシード重合を終了し、コア・シェル型の2層構造を有する重合体粒子含有のエマルションを得た。得られたエマルションを、実施例1と同様に粉体化して得たアクリル重合体粒子に実施例1と同様の配合をして、アクリルゾルを作成した。

【0056】得られたアクリルゾルは、貯蔵安定性は良好なものの、ゲル化膜が不透明で完全に均一な膜にならず、部分的に層剥離していた。また、ゲル化膜を180度に折り曲げた場合、細かなクラックが発生し、可撓性が不足であった。

【発明の効果】このように、本発明のアクリルゾルは、焼却時に塩化水素ガスを発生することなく、リン酸エステル系の難燃性可塑剤を用いることにより、難燃性を付与でき、かつ実用に耐えうるプラスチックおよびオルガノゾルを得ることができ、その工業的意義は大である。